(9) 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑩ 公開特許公報(A)

昭59—196338

5) Int. Cl.3

C 08 L

C 08 L 9/00 C 08 F 8/34 識別記号

庁内整理番号 6681-4·J 7308-4·J ④公開 昭和59年(1984)11月7日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 7 頁)

50タイヤトレツド用ゴム組成物

9/06

②特 願 昭58-71754

②出 願 昭58(1983)4月23日

72発 明 者 上田明男

横浜市戸塚区俣野町1403ドリー ムハイツ22-507 ⑫発 明 者 秋田修一

鎌倉市稲村ケ崎5-3-3

⑩発 明 者 波塚俊夫

鎌倉市梶原1800-15

⑪出 願 人 日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6 番1号

明 細 葉

1. 発明の名称

タイヤトレツド用ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

ボリブタジェンゴム分子鎖中にベンゾフェノン類又はチオペンゾフェノン類を該ゴム分子鎖1モル当り少なくとも0.1モル導入した、1.2ー結合含有量が40~90%、ムーニー粘度(ML1+4.100℃)が20~150の本質的に無定形のボリプタジェンゴム(I)20~90重量 %と、天然などよび/またはシス1.4ー結合含有量が少なるまび/またはシス1.4ー結合含有量が20~50重量%、および結合スチレン含有量が20~50重量%、プタジェン単位部分の1.2ー結合含有量が10~50%のスチレンープタジェン共重合が10~50%のスチレンープタジェン共重合はIII)60~5重量%をゴム成分として含み、(III)と(III)の重量比が1:5~3:1 の間にあることを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物の

3. 発明の詳細を説明

本発明は改善された反ばつ弾性率を有するゴム 組成物に関するものである。詳しくは分子鎖にベングフェノン類又はチオペンゾフェノン類を導入 したポリプタジェンゴムをゴム成分として含有す るタイヤトレッド用ゴム組成物に関するものであ る。

最近、自動車の低燃費指向と安全性の両額点より、特にタイヤの転動抵抗の低減と逐網路面でのすぐれた制動性すなわちウエットスキット抵抗の向上が強く要認されている。

一般にこれらのタイヤの特性はトレッドゴム材料の動的粘弾性特性と対応させて考えられ、互に相反する特性であることが知られている〔例えば、Transaction of I.R.I., 第40巻, 第239~256頁, 1964年を終照〕。

タイヤの転動抵抗を低減するにはトレッドゴム 材料の反はつ弾性率が高いことが必要であり、車 の走行状態を考慮すると、この反はつ弾性率は 50℃から70℃付近までの温度で評価する必要 がある。一方、車の安全性の点で重要を性能である環網路面での制動性能の向上にはプリテイッシュ・ポータブル・スキットテスターで測定されるウェットスキッド抵抗が大きいことが必要であり、トレッドゴム材料としてはタイヤに制動をかけて路面をすべらせた場合に生ずる緊擦抵抗としてのエネルギー損失が大きいことが必要である。

従来、これら2つの相反する特性を満足させるために、原料ゴムとしては、乳化重合ステレンープタジエン共重合ゴム、高シスーポリプタジエンゴム、有機リチウム化合物触媒を用いて得られるステレンープタジエンゴム、天然ゴム、高シスーイソプレンゴム等が単独で、あるいは組合せて用いられてきたが、十分満足の行くものではなかつた。

すなわち、高反ばつ弾性を得ようとすると、低シスーポリプタジェンゴムや天然ゴム等のウェットスキッド抵抗性が劣るゴムの配合割合を増加させるか、カーボンプラック等の充てん剤を減量するか、備黄等の加硫剤を増量させるかしなければ

本発明者等は前記欠点を解決すべく鋭意研究の結果、驚くべきことに、分子鎖にベンソフェノン類が導入されたポリプタジェンゴムをゴム成分として含むゴム組成物は該化合物が導入されていない同一のポリプタジェンコムを含むゴム組成物と比較してウェント抵抗性を低下させることなく反ばつ一件をを生かし、必要ならばカーボンプラック等の充て人剤し、必要ならばカーボンプラック等の充て人剤しているの増慢によって耐摩耗性等の機械的性質を改善しつ、反ばつ弾性とウェントスキット抵抗性とのである。

すなわち本発明は耐壁耗性等の機械的特性およびウェットスキッド抵抗性を損うことなく、 転動 抵抗を低減したタイヤトレッド用ゴム組成物の提 供を目的とするものであり、ポリプタジエンゴム 分子鎖にペンゾフエノン類又はチオペンゾフエノ ン類を該ゴム分子鎖1 モル当り少なくとも 0.1 モ ル導入した、1,2 - 結合含有量が40~90多、 ならなかつた。しかしながら、この様な方法では ウエットスキッド抵抗が低下したり、機械的性、質 が低下したりするという欠点があつた。逆に ウエットスキッド抵抗が低下したり、機械的に、 ウエットスキッド抵抗を得ようとうると、 に が出したりするという欠点があった。逆に が出したりするというでは についるというでは、 反ば を得まりとすると、 についます。 最高の以上の ののはに についます。 にのいます。 にのいます。 では、 にののののでは、 反ば にはならなかった。 これらの方法では、 反ば にはならなかった。 これらのった。

したがつて、機械的性質が実用上差し支えない範囲でかつ、ウエットスキッド抵抗と反ばつ弾性とが実用上許容される範囲で撮も良く調和するよう原料ゴムの組成が決められているのが実情であった。 このため、従来のゴムを組合せてウエットスキッド抵抗と反ばつ弾性との調和を図ることは限界に違したと考えられていた。

ムーニー粘度(ML1+4,100で) が20~
150の本質的に無定形のポリプタジエンゴム(I)20~90重量多と、天然ゴムおよび/またはシス1,4~結合含有量が少なくとも90%のポリイソブレンゴム(II)60~5重量%、および結合スチレン含有量が20~50重量%、ブタジエン単位部分の1,2~結合含有量が10~50%のスチレンープタジエン共重合ゴム(III)60~5重量%をゴム成分として含み、(II)と(III)の比が1:3~3:1 の間にあることを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物を使用することにより本発明の目的は強せられる。

本発明のタイヤ用ゴム組成物を用いると前述したタイヤ性能として重要な転動抵抗と湿潤烙面での制動性、すなわちウエツトスキッド抵抗とが高い水準で調和した優れたタイヤが得られるが、ウェットスキッド抵抗値は特に要求されず、高反ばつ弾性率が要求されるタイヤの製造にも本発明の組成物を使用することができる。

本発明で使用する分子鎖にベンゾフェノン類又

はチオペンソフェノン類を導入した高1.2 - 結合 含有量のポリプタジエンゴムは溶液重合において 通常使用されるアルカリ金属基材触媒を用いて重合した分子鎖の末端にアルカリ金属が結合しているポリプタジエンゴムあるいは、 該触媒を用いて 得たポリプタジエンゴムに後反応でアルカリ金属 で付加させたポリプタジエンと ベンソフェノン類 とを 反応させて 得られるポリプタジエン ゴム分子鎖の末端あるいは末端 及びこれ以外の分子鎖中に該化合物が炭素 - 炭素 結合で、一般式

R, は水素又は置換基を、Mは O 又は S を、 m 及び n は整数をそれぞれ表わす)で示される原子団として導入された高1,2 - 結合含有量のポリプタジェンゴムであるが、特に好ましいのは分子鎖の末端にペンソフェノン類又はチオペンソフェノン類が導入されたポリプタジェンゴムである。

本発明で便用されるペンソフェノン類及びチオ

が、また懺換巷のないペンソフエノン及びチオペ ンソフエノンも使用することができる。

は 0 又は S を、R₁ 及び R₂ は水素又はアルキル基、 シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、 アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ 蒸、ハロゲンから選択される置換基を、n 及び n は n と n の合計が 1 ~ 1 0 となる整数をそれぞれ 表わす)と表示されるペンソフエノン類及びチオ ペンソフエノン類である。

ベンゾフエノン類及びチオベンゾフエノン類を分子鎖中に導入したポリプタジエンゴムは例えば、 特願昭 5 7 - 4 3 9 4 1 号記載の方法等によつて得 られ、アルカリ金属基材触媒を用いてジエン系重 合体ゴムを重合し、重合反応を完了させた該ゴム 溶液中に(チオ)ベンゾフエノン類を添加する方 法、ジェン系重合体ゴム等の溶液中で該ゴムにア ルカリ金属を付加させた後(チオ)ベンソフエノ ペンソフエノン類は例をば 4.4'ーピス (ジメチルアミノ)ー (チオ)ペンソフエノン、 4.4'ーピス (ジエチルアミノ)ー (チオ)ペンソフエノン、 4.4'ーピス (ジブチルアミノ)ー (チオ)ペンソフエノン、 4.4'ージアミノ (チオ)ペンソフエノン、 4.4'ージアミノ (チオ)ペンソフエノン 等の一方あるいは両方のペンゼン環に少なくとも 1 つのアミノ基、アルキルアミノ基あるいはジアルキルアミノ基を有するペンソフエノン及びチオペンソフエノンが特に好ましい。

前記のアミノ基以外にもアルコキシ基、ハロゲンあるいは炭化水素残基を 懺換基として少なくとも 1 つ有するペンソフェノン類及びチオペンソフェノン類、例えば 4.4′ージェトキシ(チオ)ペンソフェノン、 3.4′ージメチル(チオ)ペンソフェノン、 4.4′ージメチル(チオ)ペンソフェノン、 5.3′ージシクロ(チオ)ペンソフェノン、 2.2′, 3.3′ーテトラメチル(チオ)ペンソフェノン、ノン、2.2′-ジクロロ(チオ)ペンソフェノンなど

ン類を添加する方法等が例示できる。

重合反応および付加反応に使用されるアルカリ金属 基材触媒は通常の溶液重合で使用されるリチウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウムの各金属 元楽またはこれらの炭化水素化合物あるいは優性化合物との錯体(例えば n ー ブチルリチウム、 2 ー ナフチルリチウム、カリウムーテトラヒドロフラン錯体、カリウムージエトキシエタン錯体等)である。

ボリプタジェンゴム中に導入されるペンソフェノン類又はチオペンソフェノン類は平均してゴム分子鎖1 モル当り 0.1 モル以上である。 0.1 モル未満では反はつ弾性率の向上は得られない。好ましくは 0.3 モル以上、 さらに好ましくは 0.5 モル以上、より好ましくは 0.7 モル以上であるが、 5 モルを超えるとゴム弾性が失われるので好ましくない。

本発明で用いるペンゾフェノン類又はチオペン ゾフエノン類を分子鎖に導入したポリブタジェンゴム(I)の 1,2 - 結合含有量は 40~90 %である ことが好ましい。1、2 - 結合含有量が40 多未満ではウエットスキット抵抗が従来のゴム材料より改善されないので本発明の目的を達せられず、90 多を超えると耐摩耗性が低下するのでいずれも好ましくない。ムーニー粘度(ML1+4、100℃)は20~150が好ましく、より好ましくは30~130である。ムーニー粘度が20未満では、反ばつ弾性が低下し、150を超えると混練加工性が悪く機械的性質が低下するので好ましくないのより損象を超えると微くではないで好ましくない。より好ましくは30~80重量%である。

天然ゴムおよび/またはシスー1,4 - 結合含有 量が少なくとも90%のポリイソブレンゴム(II) は全ゴム成分中の60~5重量%が好ましい。5 重量%未満では引張強さが小さく実用的でなくな るので好ましくなく、60重量%を超えるとウエ ットスキッド抵抗が低下し本発明の目的を達せら

く、60 重量のを超えると反ばつ弾性が低下するので好ましくない。又成分ゴム(II)と成分ゴム(III)の比は1:3~3:1 の間にあることが好ましい。(II)が1に対し(III)が3を超えると引張強さが低下し実用的でなくなるので好ましくなく、(III)が3に対し(III)が1未満ではウエットスキッド抵抗が低下し、本発明の目的を選せられないので好ましくない。

本発明で使用するゴム成分のすべて、あるいは 一部を油展ゴムとして使用することができる。

本発明のタイヤトレット用コム組成物はタイヤの種類に応じてゴム工業で汎用される各種配合剤ー例をば硫黄、ステアリン酸、亜鉛華、各種加硫促進剤(チアゾール系、チウラム系、スルフエンアミト系など)、HAP, IBAP等の種々のグレードのカーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム等の補強剤、充てん剤、ブロセス油等から適宜選択することができるが一とロール、バンバリー等の混合機を用いて混練混合されてゴム配合物とされ、成形、加硫工程を経て目的とするゴム製品が

れないので好ましくない。

スチレンープタジエン共重合ゴム(III)の結合スチレン含有量は20~50重量をが好ましい。結合スチレン含有量が20重量を未満ではウエットスキッド抵抗性が低下するので好ましくなく、50重量をを超えると反ばつ弾性が低下するので好ましくない。成分ゴム(III)のプタジエン単位部分の1、2一結合含有量は10~50多が好ましい。1、2一結合含有量が10多未満では、ウエットスキッド抵抗が低下し、本発明の目的を達せられないので好ましくなく、50多を超えると耐摩耗性が低下するので好ましくない。

成分ゴム(川)のムーニー粘度(ML1+4,100℃)は20~150が好ましく、より好ましくは30~130である。ムーニー粘度が20未満では反はつ単性が低下するので好ましくなく、150を超えると混練加工性が悪く機械的性質が低下するので好ましくない。成分ゴム(川)は全ゴム成分中の60~5重量が好ましく、5重量を未満ではウエットスキッド抵抗が低下するので好ましくな

製造される。

本発明のゴム組成物は、高い水準で反ばつ弾性 率とウエットスキッド抵抗とを調和させることが できるから、特に安全性、燃料消費性の改善され た自動車タイヤトレッド用ゴム材料に適している が、自転車タイヤ用にも使用することができる。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。 製 造 例

以下の実施例で使用するベンゾフェノン類を導入 したゴムの製造方法を示す。

(I) 内容積 2 4 のステンレス製重合反応器を洗浄、 乾燥し、乾燥窒素で懺換したのち、1,3 - ブタ ジエン150分、ペンゼン820分、ジエチレ ングリコール・ジメチルエーテル(ジグライム) 0.3,0.4 及び0.5 ミリモルの3 水準、 n - ブ チルリチウム(n - へキサン溶液) 1.3 ミリモ ルを添加し、内容物を撹拌しながら40で1 時間重合を行つた。重合反応終了後44′-ビス (ジエチルアミノ)ペンゾフエノンを触媒量の 1.5倍モル加え、5分間攪拌した後に、重合反

特開昭59-196338(5)

応器中の重合体溶液を2.6 - ジー t - ブチルー p - クレゾール(BHT) 1.5 重量多の メタノ - ル溶液中に取り出し、生成重合体を凝固した。 60℃で24時間減圧乾燥し、ムーニー粘度を 測定した(BR(2), BR(4), BR(6))。 同様にし て該ベンゾフエノンを対応のチオペンゾフエノ ンに変えたポリプタジエンも製造した[BR(2'), BR(4'), BR(6')]。

また重合終了後、4.4′-ビス(ジエチルアミノ)(チオ)ペンソフエノンを添加せずに重合体経液をBHT含有メタノール溶液中に取り出し生成重合体を凝固した後前記と同様にして乾燥集合体を得た(BR(1), BR(3), BR(5))。

(2) ジグライムを 0.3 ミリモル用いる以外は (1) と全く同一の条件で 1.3 ープタジェンを重合させた。 重合 反応終了後、 BHT 含有メタノール溶液中に重合反応器中の重合体溶液を注ぎ、生成ポリプタジェンを凝固させた。分離したクラムをペンゼンに溶解し、前配と同じ操作でポリプタジェンを凝固させた。 この操作を 3 回繰返し

プチルリチウム1.2ミリモルを添加し、60℃で1時間重合を行つた。重合終了後、BHT含有メタノール溶液中に取り出し生成重合体を凝固した後、前記と同様にして乾燥重合体を得た(SBRIII, SBRIII)。

又、通常の乳化重合法によりスチレンープタ ジエン共重合ゴムも製造した[E-SBR]。

以上の方法で調製したゴムのミクロ構造、ムーニー粘度及び 4.4′ーピス(ジエチルアミノ)(チオ)ペンゾフエノン導入量を第1表に示す。

ミクロ構造の測定は常法の赤外分光法により行 つた。 4.4′- ビス (ジエチルアミノ) ペンソフェ ノン導入量は ¹⁸ C-NMR を用いて求めた。 て、ポリプタジエン中の触媒残渣を取り除いた。 製造例・(1)と同じ条件で乾燥を行ない、精製、 乾燥ポリプタジエンを得た。

乾燥ペンゼン 1000 g に上記のポリプタジエン100 g を溶解させ、 ホープチルリチウム 3.5 ミリモルおよびテトラメチルエチレンジアミン 3.5 ミリモルを添加し、70℃で1時間反応させた。

次いで4.4′ービス(ジェチルアミノ)ベンゾフェノンを2.7ミリモル添加し、5分間反応させた後、上記と同様にして凝固、乾燥させた[BR

(3) 実施例中で使用するリチウム基材触媒で重合 したスチレンープタジエン共重合ゴムの製造法 を示す。

内容積 2 4 のステンレス製重合反応器を前記 と同様に処理した後、スチレン 6 0 ~ 9 0 9、 1、3 ープタジエン 1 4 0~1 1 0 9、 n ー ヘキサ ン 6 0 0 9、 ジエチレングリコール・ジメチル エーテル (ジグライム) 0.2 4 ミリモル、n ー

結合スチレン量 12-結7 (重量%) (モル	4	4	4	8	,	•	80	8	*	9	2 5 1	3.7	
12-結合単位量 ムーニー粘度 (モル%) (ML1+4, 1000)	14 72	7 2	7.2	4 4 6	9 4 8	9 4 6	. 5 6	5 6	5 6	5 0 5	55 33	4 3	r r
(チャ) ペンンフォーン 軽導入量(チャ) ペンンカーン 軽減入量	0	9 บ	90	0	8 0	, is	۵	8 ប	0.8	1.3	G	8	

無

突施例 1

タイヤトレッド用港礎配合として第2表に示す配合処方の各種配合剤と原料ゴムとを容量250 配のブラベンダータイプミキサー中で混練混合して、各ゴム配合組成物を得た。硫黄および加硫促進剤は、各ゴム配合組成物を加硫して最適状態となる塩を使用した。これらのゴム配合組成物を160℃で15~30分プレス加硫して試験片を作成した。

第2表配合処方

原料ゴム(第3表参照)	100重量部
HAFカーボンプラツク	50 "
芳香族系プロセス油	5 ″
ZnO 140.3	3 "
ステアリン酸	2 "
硫 黄 加硫促進剤(N-シクロヘキシルー 2-ベンゾチアジルスルフエンアミド)	変量 (第3表参照)

それぞれのゴム配合組成物の加條物について、 強度特性を JIS K-6301 に従つて、また反は つ弾性はダンロップトリプソメーターを用いて温 度 5 5 ℃にて測定した。ウエットスキッド抵抗は ボータブルスキッドテスター(英国スタンレー社 製)を用い 2 3 ℃で ASTM E-303-74 の路 面(3 M社製屋外用タイプ B, 黒のセーフテイー ウオーク)で測定し、

<u>各配合加硫物のウエツトスキツド抵抗値</u> B-SBR-1502の配合加硫物のウエツトスキツド抵抗値 × 100

で計算し、指数で表示した。

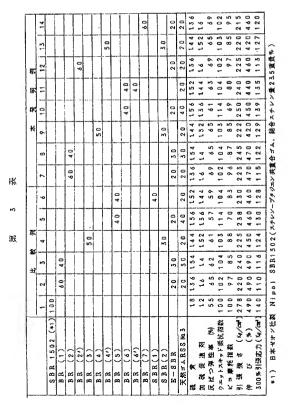
ピコ摩耗量は、ASTM D-2228に従い、クッドリッチ式ピコ摩耗試験機で測定し、

SBR-1502配合加硫物の摩耗量 各配合加硫物の摩耗量 × 100

で計算し、指数表示した。以上の結果を第3 装に示す。

第3 裂に示す結果から、比較例2~6に対応した本発明例7~14の反ばつ弾性率はいずれも、ウエツトスキット抵抗やピコ駿耗性を損うことなく、3~4ポイントの向上が認められる。

特許出願人 日本ゼオン株式会社



特開昭59-196338(フ)

補 正 暫 (自発)

昭和 58年 5 月3/日

特許庁長官 殿

- 1. 事件の表示 特顯昭 58 - 7/754 号
- 2. 発明の名称

タイヤトレッド用ゴム組成すか

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

チョダ マル ウチ 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号

=ッポン 日本ゼオン株式会社

=シ 近 .オオ 代表者 大

- 4. 補正により増加する発明の数
- 5. 補正の対象

明細書の特許胡求の範囲の機

明細書の発明の詳細な説明の髒

58. 5. 31 HESTIN

6. 補正の内容

升引息「升3表」を別紙升3表と差替る。

];	4	T				-					Ì	9		_	2 0	20	1.36	*	0 7		u (215	4 6 0	120	Ī
			0							20	1	1	7			3.0		2 0	144	15.0		3 6			4 2 0	127	-
	1	;	1				0.9										2.0	2.0	1.36	7	0 0			2 2 5	4 6 0	1 1 3	1
	日	:											4 0		4 0			2.0	152	1.44	. 7	104	00	2 4 0	4 4 0	135	
	H4	-									:	9					2.0	4 0	156	136	6 1	1 1 4	6 9	250	450	139	1
	14	۰		L		1		0			1					3.0		20	1.4.4	152	6.51	103	85	222	420	129	
		~		L	2			L									3.0	3.0	1.54	14	6.5	104	8 7	245	470	122	1
		7		-	4		1						-				20	20	1.36	1 6	69	102	9 6	223	470	7.5	
帐		9		L	L				1	2		1	L		9 4			2.0	152	144	5,0	104	60	230	4 6 0	128	1 1 1 1 1 1 1
м	室	2				L			Ì.	-							2 0	4 0	1.56	136	5 7	114	7 0	2 3 8	460	130	1
無	₩	4	L		L		0									200		2.0	1.44	152	6.1	103	88	225	450	124	Ninol Shring Lang
	32	ю		40	L	L	L	L	_	L	L							010	154	1.4	62	104	80	240	490	116	7 1 5 0
		7		9	L	L		L		 -	L			Ĺ			2.0	2 0	136	91	6.5	102	6	220	٥	10	S
		-	100			_	L									-			B		ro ro	100	100	7	4 0.	140	
	安縣器号		SBR1502	BR (1)	BR (2)	BR (2')	BR (3)	BR (4)	BR (4')	BR (5)	BR (6)	B.R. (61)	BR (7)	SBR(1)	SBR (2)	0.00	400	S MIND A PROPERTY	× 2	京	区立り 御和船(名)	ウェットスキット抵抗指数	1 保知治数	40	(%)	300万月秋四月(4/四年)	*1) 田枝カギン学館

PAT-NO: JP359196338A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59196338 A

TITLE: TIRE TREAD RUBBER

COMPOSITION

PUBN-DATE: November 7, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY

UEDA, AKIO

AKITA, SHUICHI

HAZUKA, TOSHIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY

NIPPON ZEON CO LTD N/A

APPL-NO: JP58071754

APPL-DATE: April 23, 1983

INT-CL (IPC): C08L009/00 , C08F008/34 ,

C08L009/06

US-CL-CURRENT: 525/154

ABSTRACT:

PURPOSE: The titled composition which has lowered rolling resistance without detriment to mechanical properties and wet skid resitance, containing a polybutadiene rubber to which a (thio)

benzophenone is introduced, as a rubber component.

CONSTITUTION: A tire tread rubber composition containing, as a rubber component, (A) 20~90wt% substantially amorphous polybutadiene rubber to which 0.1mol or above, per mol of the molecular chain, of a (thio)benzophenone, e.g., 4,4'-bis-(dimethylamino)(thio)benzophenone is introduced and has a 1, 2 bond content of 40~90% and a Mooney viscosity (ML1+4, 100°C) of 20~150, (B) 60~5wt% natural rubber and/or polyisoprene rubber having a cis 1, 4 bond content ≥90%, and (C) 60~5wt% styrene/butadiene copolymer rubber having a bound styrene content of 20~50% and a 1, 2 bond content of the butadiene portion of 10~50%, wherein the weight ratio of components B to C is 1:3~3:1.

COPYRIGHT: (C) 1984, JPO&Japio